

**STABLE ANATASE TYPE TITANIUM DIOXIDE**

4, W 1163-03

**Patent number:** JP11011948  
**Publication date:** 1999-01-19  
**Inventor:** TSUNASHIMA MAKOTO; MURAOKA KAZUYOSHI  
**Applicant:** TOHKEM PROD:KK  
**Classification:**  
- **international:** C01G23/047; C09C1/36; C09C3/06  
- **european:**  
**Application number:** JP19970158397 19970616  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP11011948**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a titanium dioxide high in whiteness, hardly discoloring even under high temp. treatment, excellent in light resistance and weather resistance and having good chemical stability by forming an anatase type titanium dioxide, containing aluminum or zinc in the crystal and having an alumina coating film on the surface.

**SOLUTION:** The coating weight of alumina is preferably 0.01-2.0 wt.% and the alumina coating film can further be surface treated. One containing 0.02-0.5 wt.% aluminum or 0.05-1.0 zinc in a crystal is properly used. The anatase type titanium dioxide, into the crystal of which aluminum or zinc is introduced, is obtained by adding an aluminum compound and/or a zinc compound in the quantity corresponding to the introducing quantity into a hydrous titanium dioxide obtained by hydrolysis of titanium sulfate and firing. The alumina coating film is obtained by dissolving the aluminum compound in a suspension of titanium dioxide and depositing it on the surface of titanium dioxide by hydrolysis or the like.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-11948

(43) 公開日 平成11年(1999)1月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 01 G 23/047  
 C 09 C 1/36  
 3/06

識別記号

F I  
 C 01 G 23/047  
 C 09 C 1/36  
 3/06

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平9-158397  
 (22) 出願日 平成9年(1997)6月16日

(71) 出願人 390004352  
 株式会社トーケムプロダクツ  
 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号  
 (72) 発明者 綱島 真  
 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 株式会  
 社トーケムプロダクツ内  
 (72) 発明者 村岡 和芳  
 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 株式会  
 社トーケムプロダクツ内  
 (74) 代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 安定なアナターゼ型二酸化チタン

## (57) 【要約】

【課題】 色安定性に優れたアナターゼ型二酸化チタ  
 ンの提供  
 【解決手段】 アナターゼ型二酸化チタンの結晶内にアル  
 ミニウムまたは亜鉛の少なくとも1種を導入し、表面に  
 アルミナ被覆を設ける。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アナターゼ型二酸化チタンであって、アルミニウムまたは亜鉛の少なくとも1種を結晶内に含有し、表面にアルミナ被覆を有する二酸化チタン。

【請求項2】 アルミナの被覆量が0.01～2.0重量%である請求項1に記載の二酸化チタン。

【請求項3】 アルミナ被覆層が更に表面処理された請求項1または2に記載の二酸化チタン。

【請求項4】 結晶内のアルミニウム含有量が0.02～0.5重量%、好ましくは0.04～0.2重量%である請求項1、2または3に記載の二酸化チタン。

【請求項5】 結晶内の亜鉛含有量が0.05～1.0重量%、好ましくは0.1～0.6重量%である請求項1、2または3に記載の二酸化チタン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、青味を帯びた白色度の高いアナターゼ型二酸化チタンにおいて、結晶内に微量のアルミニウムおよび/または亜鉛を含有させることにより結晶の安定性を高めると共に表面にアルミナ層を設けることにより、化学的安定性を一層高めた二酸化チタンに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 二酸化チタンには低温安定相のアナターゼ型と高温安定相のルチル型の2つの結晶系があり、これらを顔料として用いる場合、それぞの特徴を生かすように使い分けられている。例えば、アナターゼ型の二酸化チタンはルチル型に比較して色調に青味を有する特徴がある。一方、従来のアナターゼ型二酸化チタンはルチル型二酸化チタンに比べて変色し易く、耐光性ないし耐候性が低い問題がある。すなわち、一般に二酸化チタン結晶には部分的な構造欠陥が多少なりとも存在し、この構造欠陥が多くなると化学的安定性が低下し、顔料として使用した場合に紫外線、熱、摩耗力などにより変色し易くなる。従来のアナターゼ型二酸化チタンはルチル型二酸化チタンより結晶欠陥が多く、変色し易い。このため、プラスチックスの着色料として用いる場合、従来のアナターゼ型二酸化チタンは300°C以上の処理温度では変色が著しくなり、プラスチックスの色調を損ねると云う問題がある。

## 【0003】

【発明の解決課題】 本発明は従来のアナターゼ型二酸化チタンにおける上記問題を解決したものであり、白色度が高く、かつ高温処理下においても変色し難く、耐光性および耐候性に優れた化学的安定性の良いアナターゼ型二酸化チタンを提供することを目的とする。なお、以下の説明において、白色度が高く、高温下において変色し難く、耐光性および耐候性に優れた化学的安定性の良いことを便宜上、色安定性が高いと云う場合がある。

## 【0004】

【課題の解決手段】 本発明者等は、アナターゼ型二酸化チタンについて、4価のチタンイオンに近似するイオン半径を有するアルミニウムないし亜鉛を結晶内に導入して結晶欠陥を補うことにより二酸化チタンの色安定性が向上することを見い出した(特願平07-351283号、特願平08-142052号)。本発明は、このアルミニウムないし亜鉛を結晶内に導入したアナターゼ型二酸化チタンについて、更にその表面にアルミナ被覆を設けることにより化学的安定性を一層向上させたものである。

【0005】 すなわち、本発明は、(1)アナターゼ型二酸化チタンであって、アルミニウムまたは亜鉛の少なくとも1種を結晶内に含有し、表面にアルミナ被覆を有する二酸化チタンに関するものである。本発明の上記二酸化チタンは、(2)アルミナの被覆量が0.01～2.0重量%のものが適当であり、また、(3)アルミナ被覆層が更に表面処理されたものを含む。本発明の上記二酸化チタンは、(4)結晶内のアルミニウム含有量が0.02～0.5重量%、好ましくは0.04～0.2重量%であるもの、(5)結晶内の亜鉛含有量が0.05～1.0重量%、好ましくは0.1～0.6重量%であるものが適当である。

【0006】 以下に本発明を実施例と共に詳細に説明する。

## (I) アルミニウム・亜鉛ドープ

二酸化チタンの変色原因是、結晶欠陥により生じた自由電子が4価のチタンイオンに取り込まれて3価のチタン(紫色)となることが結晶構造上の主な理由であると考えられる。従って、2価あるいは3価の金属イオンをチタン結晶にドープして正孔を形成し自由電子を捕捉させることにより化学的安定性を高めることができる。このドープイオンは4価のチタンイオンとイオン半径( $Ti^{4+}$ : 0.75 Å)が近似し、かつ二酸化チタンの白色を損なわないよう出来るだけ着色しないイオンであることが求められる。本発明の二酸化チタンは、このドープイオンとしてアルミニウム( $Al^{3+}$ : 付半径0.68 Å)ないし亜鉛( $Zn^{2+}$ : 付半径0.88 Å)を用い、これらの少なくとも1種を結晶内に導入することによって化学的な安定性を高めたアナターゼ型二酸化チタンである。

【0007】 結晶内に導入されるアルミニウムないし亜鉛の量は、アルミニウムイオンとして0.02～0.5重量%、好ましくは0.04～0.2重量%が適当であり、亜鉛イオンとして0.05～1.0重量%、好ましくは0.1～0.6重量%が適当である。アルミニウムと亜鉛を併用する場合には、これらイオンの合計量が0.02～1.0重量%、好ましくは0.04～0.6重量%であってアルミニウム量が0.5重量%以下の範囲が適当である。

【0008】 アルミニウムないし亜鉛の導入量が上記範囲よりも少ないと二酸化チタンの化学的安定性を向上する効果が不十分である。また、導入量が上記範囲を上

回ると結晶内に入らない遊離のアルミニウムや亜鉛が酸化物の状態で二酸化チタン粒子に混在するため隠蔽力や白色度などの顔料性能が低下するので好ましくない。なお、アルミニウムのドープ量の上限は亜鉛の約半分程度であるが、これはアルミニウムの場合には添加量が多過ぎると粒子が固結し易くなり、顔料としての分散性が損なわれるためである。亜鉛はこのような傾向は少ない。

【0009】アルミニウムおよび亜鉛は結晶内部に取り込まれているもの他に粒子表面に付着されているものもあるが、本発明のアルミニウム含有量および亜鉛含有量は二酸化チタン結晶の内部に導入されている量であり、粒子表面に付着した量を含まない。なお、工業的に生産されるアナターゼ型二酸化チタンには、原料鉱石に由来するものや製造工程の途中から混入するものなどを含めて、概ね0.01%程度のアルミニウムを含有するものがあるが、この量では化学的安定性(色安定性)を高める効果は得られない。

【0010】次に、本発明のアナターゼ型二酸化チタンは一次粒子の平均粒子径が0.01~1.0μmのものが適当である。一次粒子の平均粒子径が0.01μm未満では表面積が増大して化学的に不安定になる。一方、粒子径が1.0μmを越えると顔料としての基礎的な物性が保てないので適当ではない。

【0011】アルミニウムないし亜鉛を結晶内に導入したアナターゼ型二酸化チタンは硫酸チタンの加水分解によって得た含水二酸化チタンに、導入量(ドープ量)に応じたアルミニウム化合物および/または亜鉛化合物を加えて焼成することにより得ることができる。具体的には、イルメナイト、チタンスラグなどの鉱石を硫酸で溶解した硫酸チタン水溶液を加水分解し、含水二酸化チタンのスラリーを生成させ、これを洗浄して乾燥後、850~1100°Cに焼成することによりアナターゼ型二酸化チタン粉末を得ることができる。アルミニウムおよび亜鉛を結晶内に導入するには、この含水二酸化チタンを洗浄し、懸濁液の二酸化チタン濃度を調整した後、導入量に応じた量のアルミニウム化合物ないし亜鉛化合物を加え、この混合スラリーを乾燥後、焼成する。

【0012】アルミニウム化合物および亜鉛化合物は水溶性のものを用いて湿式にて添加しても良く、また粉末状のものを用いて乾式にて添加しても良い。なお、湿式および乾式のいずれの製造方法においても、二酸化チタンに添加したアルミニウム化合物ないし亜鉛化合物に含まれるアルミニウムや亜鉛の全量が結晶内に取り込まれるわけではなく、添加方法や混合方法および焼成条件等によっても導入歩留まりは大きく変動するため、これらの条件に応じて添加量を定めるのが好ましい。なお、アルミニウムや亜鉛のほかに、粒度や硬度を整え、さらにはルチル型結晶の生成を抑制するために、焼成前に少量のカリウムおよび燐化合物を添加することができる。

【0013】(II)アルミナ被覆

本発明の二酸化チタンは、以上のように、結晶内にアルミニウムないし亜鉛を含有したものであって、さらに表面にアルミナ被覆を有するものである。このアルミナ被膜は二酸化チタン粒子の表面全体を均一に覆うものが好ましく、被覆量は被覆した二酸化チタンにおいて0.01~2.0重量%が適当であり、0.05~0.5重量%が好ましい。

【0014】アルミナ被覆を形成する方法は限定されない。一例として、二酸化チタン粒子表面のアルミナ被膜は二酸化チタン粒子の懸濁液にアルミニウム化合物を溶解し、これを加水分解などにより二酸化チタン粒子表面に沈着させ、脱水し、高温乾燥して形成することができる。アルミニウム化合物としてはアルミニ酸ナトリウム等のアルミニ酸塩や硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩を用いることができる。具体的には、例えば、被覆量に応じた量のアルミニ酸ナトリウムを二酸化チタンの懸濁液に加え、さらに硫酸を添加して攪拌混合し、アルミニ酸ナトリウムを中和して水酸化アルミニウムを二酸化チタン粒子表面に沈着させる。あるいは、アルミニ酸ナトリウムに代えて硫酸アルミニウムを用いる場合には、水酸化ナトリウムで硫酸アルミニウムを中和することにより水酸化アルミニウムを二酸化チタン粒子表面に沈着させる。これを脱水して50°C以上に乾燥することによりアルミナ被膜を有する二酸化チタン粒子が得られる。

【0015】上記アルミナ被覆はそれを更に表面処理したものでも良い。本発明のアルミナ被覆はそれが表面処理されたものを含む。表面処理の例としては、シランカップリング剤やトリメチロールプロパン等を用いた表面水酸基など活性点に対する反応や吸着による表面の固定化処理が挙げられる。

【0016】例えば、二酸化チタンに、ジメチルシランやメチルトリメトキシシラン、アクリルシラン、アミノシランなどのシラン化合物やシロキサン、あるいはトリメチロールプロパン等のバラフィン系化合物、トリエタノールアミン等のアミン類を混合して表面の活性点を固定する。これらの表面処理剤は二酸化チタンに対して0.1~1.0重量%程度用いれば良い。

【0017】

【発明の実施形態】本発明の実施例および比較例を以下に示す。なお、二酸化チタンに含まれるアルミニウム量、亜鉛量および粒子径は以下の方法により測定した。

(イ)アルミニウム量、亜鉛量:

(1)二酸化チタン粒子1gを5%塩酸100gに混合して加熱抽出し、抽出液中のアルミニウム濃度、亜鉛濃度をICPなどにより定量し、粒子表面のアルミニウム量、亜鉛量を定めた。

(2)硫酸5gと98%濃度の濃硫酸10mlの混合液に、二酸化チタン試料を0.7g加え、加熱攪拌して二酸化チタンを溶解した後に室温まで冷却し、100mlに定容してICP法によりアルミニウム濃度、亜鉛濃度を定量

し、粒子全体のアルミニウム量、亜鉛量を求めた。この量から上記(1)の粒子表面に付着する量を差し引いて結晶内部の量を定めた。

(口)粒子径：透過型電子顕微鏡を用いて二酸化チタンの一次粒子の大きさを計測し、その重量平均によって平均粒径を求めた。

#### 【0018】実施例1

一般的な硫酸法による二酸化チタンの製造方法に基づき、硫酸チタンを加水分解して含水二酸化チタンスラリーを得た。このスラリーを濾過、洗浄して二酸化チタン濃度が33%の水性懸濁液とし、この懸濁液100kg( $TiO_2$ 換算33kg)に対して炭酸カリウム130g、リン酸二アンモニウム70gおよびアルミニウム換算として33g( $Al$ 添加率0.10%)の硫酸アルミニウムを加えた。この混合スラリーを乾燥後、連続式トンネル炉で8時間焼成した。昇温速度は入炉2時間後500°C、4時間後740°C、6~8時間後960°Cである。焼成後、これを粉碎して一次粒子の平均粒径が0.20μmの二酸化チタン粉末を得た。この粉末はX線回折によりアナーゼ型二酸化チタンであることを確認した。また、この二酸化チタン粉末のアルミニウム含有量を測定したところ、粒子全体のアルミニウム量は0.12%、粒子表面のアルミニウム量は0.01%、従って結晶内部に含まれるアルミニウム量は0.11%であった。次いで、このアナーゼ型二酸化チタンをハンマーミルで粉碎し、粉碎物10kgを水に入れて20リットルのスラリー( $TiO_2$ 濃度500g/l)とした。続いて、このスラリーを湿式粉碎機(ダイノミル)に入れ、滞留時間5分経過後、珪藻容器に移し、水を加えて全量を50リットルとした( $TiO_2$ 濃度200g/l)。このスラリーを加熱して60°Cとし、これにアルミナ( $Al_2O_3$ )換算濃度100g/lのアルミニ酸ナトリウム溶液200mlを加えて( $Al_2O_3$ 添加率0.2%)、1時間攪拌した。更に、10%濃度の稀硫酸を徐々に加えて30分間でスラリーのpHを7.0とし、1時間攪拌を続けた。その後、このスラリーを40°Cまで冷却し、沪過脱水後、水洗し、熱風乾燥した。得られた乾燥物をハンマーミルで粉碎し、更にスチームマイクロナイザーで微粉碎して、表面にアルミナ被膜を有する二酸化チタン粉末を得た。

#### 【0019】実施例2

アルミニ酸ナトリウム溶液に代えて硫酸アルミニウム溶液1000ml( $Al_2O_3$ 添加率1.0%)を添加した以外は実施例1と同様にして、結晶内にアルミニウムを有し、表面にアルミナ被膜を有するアナーゼ型二酸化チタン粉末を得た。

#### 【0020】実施例3

アルミニ酸ナトリウム溶液の添加量を200mlから500ml( $Al_2O_3$ 添加率0.5%)に変えた以外は実施例1と同様にして、結晶内にアルミニウムを有し、表面にアルミナ被膜を有する二酸化チタン粉末を得た。引き続き、この二酸化チタン粉末1kgをヘンシェルミキサーに入れ、攪

拌しながらメチルトリメトキシシラン(東芝シリコン社品:TSL8113)20gを加え( $TiO_2$ に対する添加率0.2%)、1時間攪拌した。更に、10%濃度の稀硫酸を徐々に加えて30分間でスラリーのpHを7.0とし、1時間攪拌を続けた。その後、このスラリーを40°Cまで冷却し、沪過脱水後に水洗し、熱風乾燥して粉碎することにより、アルミナ被膜の表面がシランカップリング剤によって表面処理されたアナーゼ型二酸化チタン粉末を得た。

#### 【0021】実施例4

アルミニ酸ナトリウム溶液に代えて硫酸アルミニウム溶液1000ml( $Al_2O_3$ 添加率1.0%)を用い、メチルトリメトキシシランに代えてトリメチロールプロパン10%水溶液を二酸化チタンに対して添加率0.5%となる量用いた以外は実施例3と同様にして、結晶内のアルミニウムおよび表面のアルミナ被覆を有し、該アルミナ被膜の表面がトリメチロールによって表面処理されたアナーゼ型二酸化チタン粉末を得た。

#### 【0022】実施例5

実施例1において、結晶内の亜鉛含有量が0.13重量%となるように硫酸アルミニウムに代えて塩化亜鉛を用い、またアルミナ被覆量が1.0重量%となるようにアルミニ酸ナトリウムを加えた以外は実施例1と同様にして、結晶内に亜鉛を含有し、表面にアルミナ被覆を有するアナーゼ型二酸化チタン粉末を得た。

#### 実施例6

実施例3において、結晶内の亜鉛含有量が0.13重量%となるように硫酸アルミニウムに代えて塩化亜鉛を用い、またアルミナ被覆量が0.5重量%となるようにアルミニ酸ナトリウムを加え、更に、メチルトリメトキシシランに代えてアクリルシラン(東芝シリコン社品:TSI8370)を用いた以外は実施例3と同様にして、結晶内に亜鉛を含有すると共に表面にアルミナ被覆を有し、該アルミナ被覆が表面処理されたアナーゼ型二酸化チタン粉末を得た。

#### 【0023】比較例1

含水二酸化チタンスラリーに硫酸アルミニウムを加えず、また該スラリー焼成後のアルミナ被覆工程を省略した以外は実施例1と同様にして、結晶内のアルミニウムおよび表面のアルミナ被覆を有しないアナーゼ型二酸化チタン粉末を得た。

#### 比較例2

含水二酸化チタンスラリーに硫酸アルミニウムを加えず、かつシランカップリング剤としてアミノシラン(東芝シリコン社品:TSI8331)を用いた以外は実施例1と同様にして、結晶内にアルミニウムを含有せず、表面にアルミナ被覆を有するアナーゼ型二酸化チタン粉末を得た。

#### 比較例3

含水二酸化チタンスラリー焼成後のアルミナ被覆工程を省略した以外は実施例1と同様にして、結晶内にアルミニウムを含有するが、表面のアルミナ被覆は有しないア

ナターゼ型二酸化チタン粉末を得た。

【0024】白色度の評価試験

上記実施例および比較試料の二酸化チタン粉末5gをポリエチレン樹脂(三井石油化学工業社製ミラソン402)4.5gに加えて、二本ロールを用い150°Cで混練した後に1mm厚のシートに成形した。このシートの白色度を色差計(スガ試験機社ガ-コンピュータSM-5型)を用い測定した。この結果を表1に示した。

【0025】光安定性の評価試験

上記白色度の測定に用いたポリエチレンシートを所定の大きさ(70mm×150mm×1mm)に成形し、デューサイクル試験機(スガ試験機社)を用い、50時間光照射した前後の

色の変化を測定した。試験は光照射時間1時間、無照射12分のサイクルで行い、無照射の時は試料裏面に純水をスプレー散布した。この結果を表1に示した。

【0026】熱安定性の評価試験

上記実施例および比較試料の二酸化チタンを含むポリエチレンシートを小型マッフル炉を用い310°Cで20分加熱した。そのシートを上記色差計を用い測定した。加熱前のシートとの色差をJIS-Z-8370に規定されたハンタ一色差式を用いて算出した。この結果を表1に示した。

【0027】

【表1】

	結晶内 Al or Zn wt%	表面処理 アミン wt%	有機表面処理剤	白色度	光安定性 色差△E	熱安定性 色差△E
実施例1	0.11	0.2	なし	9.6.2	1.5	3.3
	0.11	1.0	なし	9.6.2	0.7	2.9
	0.11	0.5	メタリトキシラン	9.6.3	1.2	3.3
	0.11	1.0	トリエチルオブタン	9.6.1	0.9	3.4
	0.13	1.0	なし	9.6.4	2.5	2.5
	0.13	0.5	アクリルシラン	9.6.3	2.8	2.5
比較例1	---	---	なし	9.6.0	5.0	7.2
	---	0.2	アミノシラン	9.6.2	2.3	5.0
	0.11	---	なし	9.6.3	8.7	4.2

(注) 実施例1~4は結晶内にアルミニウムを含有する例

実施例5、6は結晶内に亜鉛を含有する例

比較例1は結晶内のアルミニウムないし亜鉛および表面のアルミナ被覆を有しない例

比較例2は結晶内にアルミニウムないし亜鉛を含有しない例

比較例3は結晶内にアルミニウムを含有するが、表面のアルミナ被覆を有しない例

【0028】表1の結果に示されるように、結晶内にアルミニウムを含まず、表面のアルミナ被覆も有しない比較例1は白色度が低い上に光安定性および熱安定性試験における色差△Eが何れも大きく、色安定性が劣る。また、表面にアルミナ被覆を有するが結晶内にアルミニウムを有しない比較例2は光安定性がやや改善されるものの熱安定性は最も低い。さらに、結晶内にアルミニウムを含有するが表面のアルミナ被覆を有しない比較例3は熱安定性がやや改善されるものの光安定性は大きく劣る。一方、本発明の二酸化チタン粉末を用いた実施例1~6は何れも白色度が高い上に光安定性および熱安定性

試験における色差△Eが小さい。このように、本発明のアナターゼ型二酸化チタンは結晶内のアルミニウムないし亜鉛のドープおよび表面のアルミナ被覆との相乗効果により、優れた色安定性を備えている。

【0029】

【発明の効果】本発明のアナターゼ型二酸化チタンは従来品よりも白色度が高く、しかも変色し難いと云う顔料として最適な特性を有する。特にプラスチックスとの混練加工時において、300°C付近の高温処理下においても変色が少なく、高温処理を行うプラスチック成形体の材料として適する。